

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1)

(11)Publication number : 06-214116

(43)Date of publication of application : 05.08.1994

(51)Int.Cl. G02B 5/30  
G02F 1/1335

(21)Application number : 05-153265

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.06.1993

(72)Inventor : ARAKAWA KOHEI  
NISHIURA YOSUKE  
ITO YOJI

(30)Priority

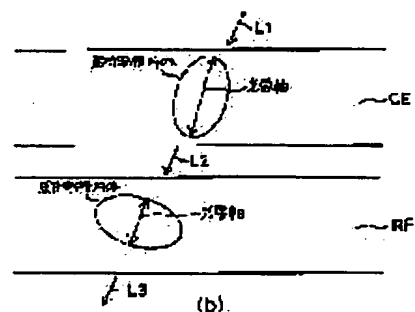
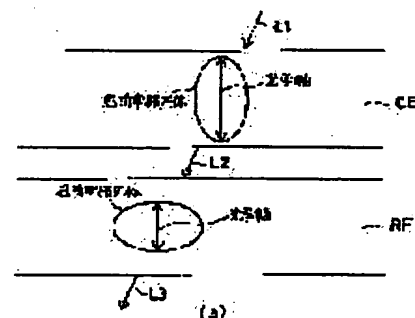
Priority number : 04308377 Priority date : 18.11.1992 Priority country : JP  
04315122 25.11.1992 JP  
04315123 25.11.1992 JP

## (34) OPTICAL ANISOTROPY ELEMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an optical anisotropy element and its production to improve the display contrast and view angle characteristics of the displayed color of a TN liquid crystal display element.

CONSTITUTION: A liquid crystal display element consists of a liquid crystal cell CE consisting of two electrode substrates with a twisted nematic liquid crystal interposed, and two polarizer elements. An optical anisotropic element RF disposed between the liquid crystal cell CE and the polarizer element is a sheet having negative uniaxial property having the optical axis not perpendicular nore parallel to the sheet plane, for example, the optical axis is tilted by 10-40° from the normal direction of the sheet plane. Thereby, phase difference for oblique incident light due to the liquid crystal cell is compensated with the phase difference of the optical anisotropy element RF. Thus, a liquid crystal display device without showing a view angle dependence can be obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2565644

[Date of registration] 03.10.1996

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-214116

(43)公開日 平成6年 (1994) 8月5日

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30		9018-2K		
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	7408-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

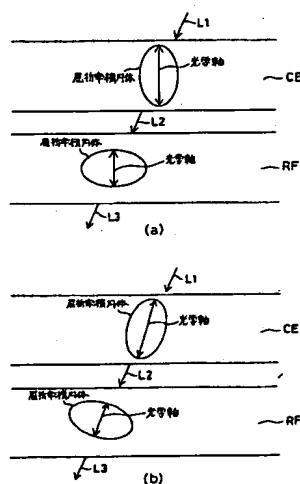
(21)出願番号	特願平5-153265	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年 (1993) 6月24日	(72)発明者	荒川公平 神奈川県南足柄市中沼210番地富士写真フイルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-308377	(72)発明者	西浦陽介 神奈川県南足柄市中沼210番地富士写真フイルム株式会社内
(32)優先日	平4 (1992) 11月18日	(72)発明者	伊藤洋士 神奈川県南足柄市中沼210番地富士写真フイルム株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 荏澤 弘 (外7名)
(31)優先権主張番号	特願平4-315122		
(32)優先日	平4 (1992) 11月25日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平4-315123		
(32)優先日	平4 (1992) 11月25日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54) [発明の名称] 光学異方素子及びその製造方法

(57) [要約]

【目的】 TN型液晶表示素子の表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善するために用いられる光学異方素子及びその製造方法。

【構成】 2枚の電極基板間にツイストネマティック型液晶を挟持してなる液晶セルCEと、その両側に配置された2枚の偏光素子とを備えた液晶表示素子の、液晶セルCEと偏光素子の間に配置される光学異方素子RFがシート状に構成され、負の一軸性を示すと共に、その光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように、例えば、シート面に対する法線方向から $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の間の角度傾いて配置される。こうすると、斜方入射光に対する液晶セルCEによる位相差を光学異方素子RFの位相差で補償して、視角依存性のない良好な液晶表示素子を実現することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚の電極基板間にツイストネマティック型液晶を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光素子とを備えた液晶表示素子の、前記液晶セルと前記偏光素子の間に配置される光学異方素子であって、シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されていることを特徴とする光学異方素子。

【請求項2】 光学軸がシート面に対する法線方向から $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の間の角度傾いていることを特徴とする請求項1記載の光学異方素子。

【請求項3】 高分子マトリックス中に配向された低分子液晶を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の光学異方素子。

【請求項4】 該低分子液晶の配向が、該高分子マトリックス間の架橋、該低分子液晶同士の架橋、該高分子マトリックスと該低分子液晶の架橋の何れか1つ又は複数により固定されていることを特徴とする請求項3記載の光学異方素子。

【請求項5】 配向された液晶性高分子を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の光学異方素子。

【請求項6】 該液晶性高分子がホメオトロピック配向又は傾斜配向を行った基板上に流延又は塗布して配向されていることを特徴とする請求項5記載の光学異方素子。

【請求項7】 シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されている光学異方素子の製造方法において、高分子マトリックス中に低分子液晶を分散させ、電場又は磁場を印加して配向操作を行うこと特徴とする光学異方素子の製造方法。

【請求項8】 シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されている光学異方素子の製造方法において、液晶性高分子をホメオトロピック配向又は傾斜配向を行った基板上に流延又は塗布し、電場又は磁場を印加して配向操作を行うこと特徴とする光学異方素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学異方素子及びその製造方法に関し、特に、ツイストネマティック型液晶表示素子の表示コントラスト及び表示色の視角特性の改善に用いられる光学異方素子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置の主流であるCRTは、薄型軽量、低消費電力という大きな利点を持った液晶表示素子に転換されてきている。現在普及している液晶表示素子（以下、LCDと称す。）の多くは、ねじれ

ネマティック液晶を用いている。このような液晶を用いる表示方式としては、複屈折モードと旋光モードの2つの方式に大別できる。

【0003】 複屈折モードを用いたLCDは、液晶分子配列のねじれ角が $90^{\circ}$ より大きくねじれたもので、急峻な電気光学特性を持つため、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）がなくても、単純なマトリックス状の電極構造でも時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持ち、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCD等）の表示性能を越えるまでには到らない。

【0004】 TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が $90^{\circ}$ ねじれた旋光モードの表示方式（ツイストネマティック（以下、TNと称す。）型液晶表示素子）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白黒表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから、他の方式のLCDと比較して最も有力な方式である。しかし、ねじれネマティック液晶を用いているために、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性があり、CRTの表示性能を越えるまでには到らない。

【0005】 この問題点を解決するために、特開平4-229828号、特開平4-258923号等に見られるように、一對の偏光板とTN液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって、視野角を拡大しようとする方法が提案されている。

【0006】 上記公開公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルの表面に対して垂直な方向に位相差がほぼゼロのものであり、真正面からは何ら光学的な作用を及ぼさず、斜めから見たときに位相差が発現し、液晶セルで生じる位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によっても、LCDの視野角はまだ不十分であり、更なる改良が望まれている。

【0007】 特に、車載用や、CRTの代替として考えた場合には、現状の視野角では全く対応できないのが実情である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 液晶分子において、液晶分子の長軸方向と短軸方向とに異なる屈折率を有することは、一般に知られている。この様な屈折率の異方性を示す液晶分子にある偏光光が入射すると、その偏光光は液晶分子の角度に依存して偏光状態が変化する。ねじれネマティック液晶の液晶セルの分子配列は、液晶セルの厚み方向に液晶分子の配列がねじれた構造を有しているが、液晶セル中を透過する光は、このねじれた配列の液晶分子の個々の液晶分子の向きによって逐次偏光して伝搬する。したがって、液晶セルに対し光が垂直に入射した場合と斜めに入射した場合とでは、液晶セル中を伝

搬する光の偏光状態は異なり、その結果、見る方向によって表示のパターンが反転して見えたり、表示のパターンが全く見えなくなったりするという現象が生じ、実用上好ましくない。

【0009】本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、TN型液晶表示素子の表示コントラスト及び表示色の視角特性を改善するために用いられる光学異方素子及びその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の光学異方素子は、2枚の電極基板間にツイストネマティック型液晶を挟持してなる液晶セルと、その両側に配置された2枚の偏光素子とを備えた液晶表示素子の、前記液晶セルと前記偏光素子の間に配置される光学異方素子であって、シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されていることを特徴とするものである。

【0011】この場合、光学軸がシート面に対する法線方向から $10^{\circ} \sim 40^{\circ}$ の間の角度傾いていることが望ましい。

【0012】このような光学異方素子は、高分子マトリックス中に配向された低分子液晶を含む構成であってもよく、その場合、低分子液晶の配向は、高分子マトリックス間の架橋、低分子液晶同士の架橋、高分子マトリックスと低分子液晶の架橋の何れか1つ又は複数により固定されることが望ましい。

【0013】また、このような光学異方素子は、配向された液晶性高分子を含む構成であってもよく、その場合、液晶性高分子がホメオトロピック配向又は傾斜配向を行った基板上に流延又は塗布して配向されていることが望ましい。

【0014】また、本発明の光学異方素子の製造方法は、シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されている光学異方素子の製造方法において、高分子マトリックス中に低分子液晶を分散させ、電場又は磁場を印加して配向操作を行うこと特徴とする方法である。

【0015】もう1つの本発明の光学異方素子の製造方法は、シート状に構成され、負の一軸性を示すと共にその光学軸がシート面に対して垂直でも平行でもないように配置されている光学異方素子の製造方法において、液晶性高分子をホメオトロピック配向又は傾斜配向を行った基板上に流延又は塗布し、電場又は磁場を印加して配向操作を行うこと特徴とする方法である。

【0016】

【作用】以下、TN型液晶表示素子を例にとり、図面を参照にして本発明の作用を説明する。図1、図2、図3

は、液晶セルにしきい値電圧以上の電圧を印加した場合の液晶表示素子中を伝搬する光の偏光状態を示したものであり、この液晶表示素子は電圧無印加時には明状態を示すものである。

【0017】図2は、液晶セルCEに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。自然光L0が偏光軸PAを持つ偏光板Aに垂直に入射したとき、偏光板Aを透過した光は、直線偏光L1となる。図中、LCは、TN液晶セルCEに十分に電圧を印加した時の液晶セルCE中の液晶分子の配列状態を概略的に1つの液晶分子モデルで示したものである。液晶セルCE中の液晶分子LCの分子長軸が光の進路PSと平行な場合、光の進路PSに垂直な面内で屈折率の差が生じないので、液晶セルCE中を伝搬する常光と異常光の間に位相差が生じず、直線偏光L1は液晶セルCEを透過すると直線偏光のまま伝搬する。偏光板Bの偏光軸PBを偏光板Aの偏光軸PAと垂直に設定すると、液晶セルCEを透過した光L2は偏光板Bを透過することができず暗状態となる。

【0018】図3は、液晶セルCEに光L0が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。入射光の自然光L0が斜めに入射した場合、偏光板Aを透過した偏光光L1はほぼ直線偏光になる（実際の場合、偏光板Aの特性により楕円偏光になる。）。この場合、液晶セルCE中の液晶分子LCの分子長軸が光の進路PSと角度をなすので、光の進路PSに垂直な面内で屈折率の差が生じ、液晶セルCEを透過した光L2は楕円偏光となって偏光板Bに達し、一部の光が偏光板Bを透過してしまう。この様な斜方入射における光の透過は、液晶表示素子のコントラストの低下を招き、好ましくない。

【0019】この様な斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ、視角特性を改善するためには、図1に示すように、偏光板Bと液晶セルCEとの間に、光学軸が液晶セルCEの法線方向に向いた負の一軸性の光学異方素子RFを配置することが考えられる。この一軸性の光学異方素子RFは、光学軸に対して光が入射する角度が大きくなる程大きい位相差を示す複屈折体である。この様な構成の液晶表示素子に、図3の場合と同様に、斜方入射し液晶セルCEを透過して楕円偏光となった光L2

は、光学異方素子RFを透過する時の位相遅延作用によって、楕円偏光が元の直線偏光に変換され、偏光板Bで遮断されるはずである。

【0020】しかしながら、実際の視角特性の改善効果は十分ではない。その理由を検討する。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードが採用されている。このモードにおける視角特性は、視角を大きくことに伴って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を招いている。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN液晶セルCEは正の一軸性光学異方体とみなすことができ

5

る。図4(a)に示すように、液晶セルCEの光学軸が液晶セルCEの法線方向を向いていれば、光学軸が液晶セルCEの法線方向に向いた負の一軸性の光学異方素子RFを液晶セルCEの入射側又は出射側に配置することにより、斜方入射光に対する液晶セルCEによる位相差を光学異方素子RFの位相差で補償して、楕円偏光L2を元の直線偏光L3に変換でき、偏光板Bで遮断できる。

【0021】しかしながら、電圧印加時の液晶分子LCは、実際には、液晶セルCEの基板に対して完全に垂直にはならず、基板の法線方向から若干傾いており、そのため、液晶セルCEは光学軸がセルCEの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体とみなすことができる。中間階調の場合には、その光学軸の傾き角は更に大きくなる。したがって、光学軸が液晶セルCEの法線方向に向いた負の一軸性の光学異方素子RFを組み合わせても、その補償は不十分となる。

【0022】そこで、本発明においては、図4(b)に示すように、液晶セルCEの光学軸の傾きに合わせて、負の一軸性の光学異方素子RFの光学軸も液晶セルCEの法線方向から傾けることにより、斜方入射光に対する液晶セルCEによる位相差を光学異方素子RFの位相差で補償して、図1に示すように、斜方入射し液晶セルCEを透過して楕円偏光となった光L2を元の直線偏光L3に変換し、種々の斜方入射においても同一の透過率が得られ、視角依存性のない良好な液晶表示素子を実現することができる。

【0023】このように、本発明においては、光学軸が液晶セルCEの法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体RFを用いることによって大幅な視野角特性が改善される。本発明におけるこの光学軸が傾斜した負の一軸性光学異方体RFとは、光学異方性を有するシートの3軸方向屈折率を、その値が小さい順に $n\alpha$ 、 $n\beta$ 、 $n\gamma$ としたとき、 $n\alpha < n\beta = n\gamma$ の関係を有するものである。光学軸は $n\alpha$ の方向に定義されるので、光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。ただし、 $n\beta$ と $n\gamma$ の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、 $|n\beta - n\gamma| / |n\beta - n\alpha| \leq 0.2$ であれば、実用上問題はない。また、TN液晶セルの視野角特性を大幅に改良する条件としては、光学軸、すなわち、屈折率 $n\alpha$ の方向が液晶セルCEの法線方向(シート面の法線方向)から $10^\circ \sim 40^\circ$ の範囲で傾いていることが好ましく、 $10^\circ \sim 30^\circ$ の範囲がより好ましい。さらに、シートの厚さをDとしたとき、 $100 \leq (n\beta - n\alpha) \times D \leq 400 \text{ nm}$ の条件を満足することが好ましい。

【0024】本発明におけるこのような負の一軸光学異方体RFは、例えば、負の一軸性を示すように構成されたバルク状のポリマーから、光学軸が表面に対して所定の方向に向くようにフィルム形状又は板状に斜めに切り出

6

して形成することができる。このようなフィルム又は板状物は、光の透過率は80%以上が好ましく、90%以上が更に好ましい。

【0025】ところで、ポリマーには、固有複屈折が正の場合と負の場合がある。これらのポリマーから負の一軸性を示すフィルムを作製するには、固有複屈折が正のもの場合は当該フィルムを一定の方向に圧縮すればよく、逆に、固有複屈折が負のもの場合は当該フィルムを一定の方向に延伸すればよい。このようにすると、圧縮又は延伸した方向の屈折率がその方向に垂直な方向の屈折率より小さくなり、その方向が光学軸となって負の一軸性を示すようになる。

【0026】このような固有複屈折が正又は負のポリマーとしては、特に制限はないが、本発明に使用できるものを例示すると次のようなものがあげられる。

【0027】固有複屈折が正のポリマーには、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、  
20 ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ  
アクリロニトリル、セルロース、ポリエステル等があげられる。さらに、これらはモノポリマーだけでなく、コポリマー、それらの誘導体、ブレンド物等も含まれる。

【0028】固有複屈折が負のポリマーには、ポリスチレン系重合体、アクリル酸エステル系重合体、メタアクリル酸エステル系重合体、アクリロニトリル系重合体及びメタアクリロニトリル系重合体があげられる。

【0029】ここで、ポリスチレン系重合体とは、スチレン、及び、スチレン誘導体のホモポリマー、スチレン  
30 及びスチレン誘導体とのコポリマー、ブレンド物である。

【0030】スチレン誘導体とは、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、2,5-ジクロロスチレン等があげられる。スチレン及びスチレン誘導体(以下、STと略す。)とのコポリマー、ブレンド物は、例えば、コポリマーとしては、ST/アクリロニトリル、ST/メタアクリロニトリル、ST/メタアクリル酸メチル、ST/メタアクリル酸エチル、ST/ $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、ST/アクリル酸メチル、ST/アクリル酸エチル、ST/アクリル酸ブチル、ST/アクリル酸、ST/メタクリル酸、ST/ブタジエン、ST/イソブレン、ST/無水マレイン酸、ST/酢酸ビニル、コポリマー及びスチレン/スチレン誘導体コポリマー等があげられる。以上にあげた二元コポリマー以外に三元以上のコポリマーもあげられる。また、ブレンド物は、上記スチレンホモポリマー、スチレン誘導体ホモポリマー及びスチレン及びスチレン誘導体コポリマー間のブレンドはもちろんとして、スチレン及びスチレン誘導体からなるポリマー(以下、PSTと略

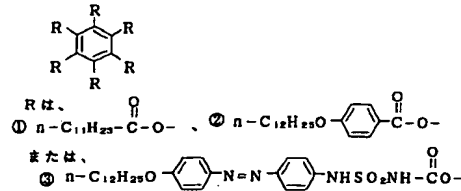
7

す。)と、PSTを含まないポリマーとのブレンドもあげられ、これらのブレンドは、一例として、PST/ブチルセルロースPST/クマロン樹脂があげられる。

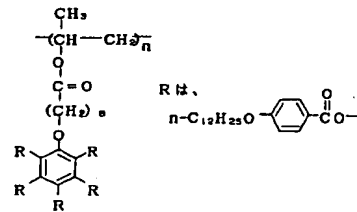
【0031】本発明における負の一軸性光学異方体RFの別の作製方法としては、高分子マトリックスと低分子液晶を混合し、低分子液晶を斜めに配向して固定する方法がある。

【0032】この方法で使用される低分子液晶は、特に

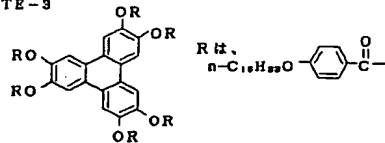
TE-1



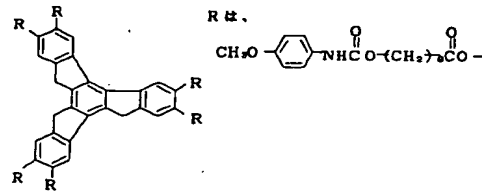
TE-2



TE-3



TE-4



8

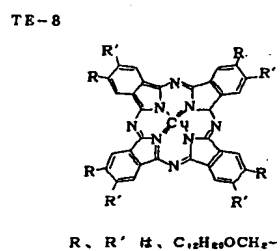
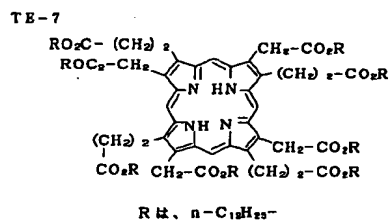
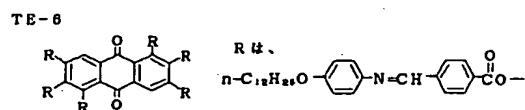
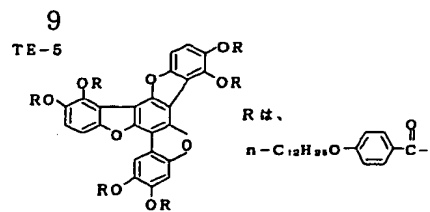
制限はないが、負の固有複屈折値を有するものが好ましい。負の固有複屈折値及び正の固有複屈折値を有する低分子液晶のいくつかの具体例を以下に構造式で示すが、これらの化合物に限定されるものではない。これらの詳細については、「LIQUID CRYSTALS, 1989, VOL. 5, NO. 1, p. 159-170」に記載されている。

【0033】

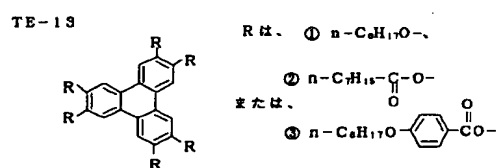
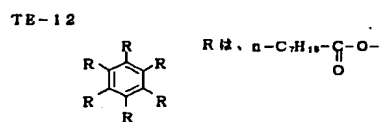
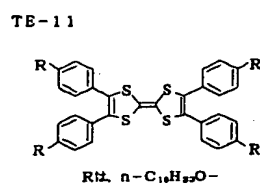
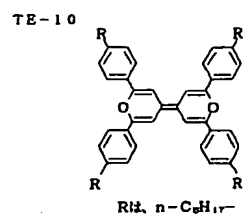
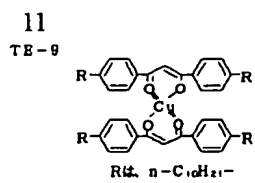
【化1】

【0034】

【化2】



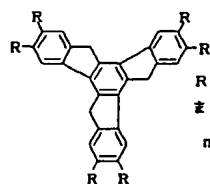




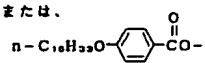
13

14

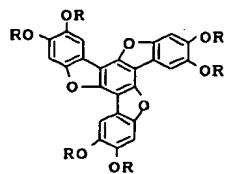
TE-14

Rは、 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$ 

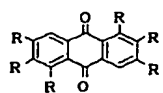
または、



TE-15

Rは、 $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO-}$ 

TE-16

Rは、 $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{-C(=O)-O-}$ 

[0037]

[化5]

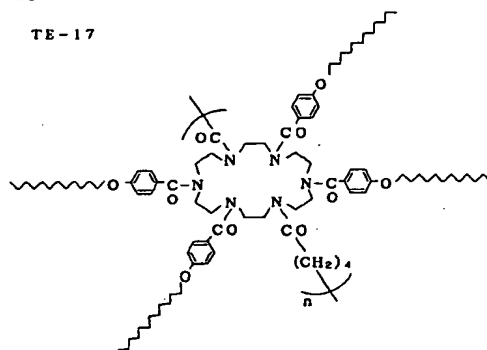
(9)

特開平6-214116

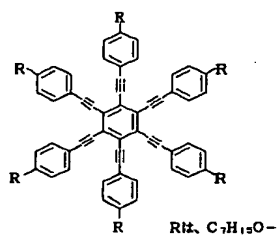
15

16

TE-17



TE-18



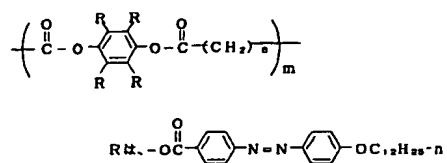
[0038]

[化6]

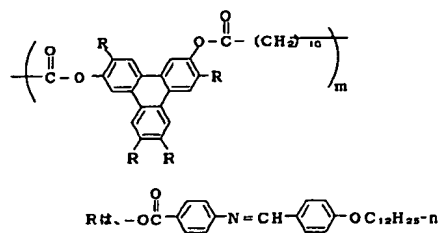
17

18

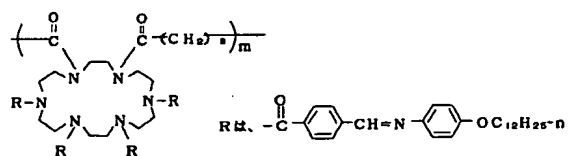
TE-19



TE-20



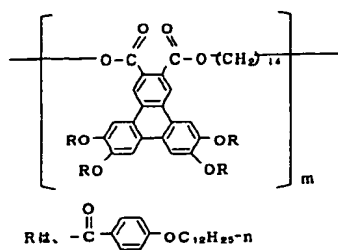
TE-21



[0039]

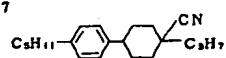
[化7]

【0040】  
【化8】

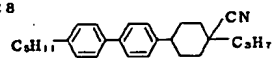
CCCCC1CCCCC1c2ccccc2C(=O)Oc3ccc(C#N)cc3CCCCCCCCC1CCCCC1c2ccc(cc2)C(=O)c3cc(C#N)c(C#N)cc3CCCCCCCCOc1ccc(cc1)-c2ccnnc2CCCCC9H7C1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9

21

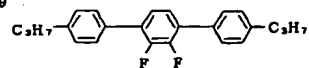
TE-27



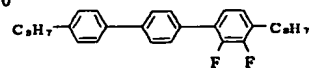
TE-28



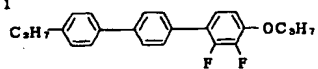
TE-29



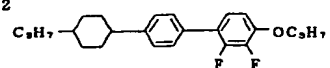
TE-30



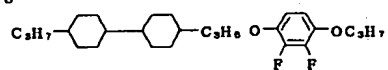
TE-31



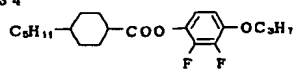
TE-32



TE-33



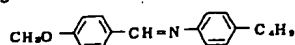
TE-34



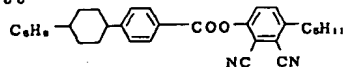
22

23

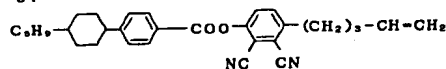
TE-35



TE-36



TE-37



24

【0042】また、低分子液晶同士、あるいは、高分子マトリクスと低分子液晶との架橋のために、上述の低分子液晶分子の末端に、不飽和結合を有する置換基、活性水素を有する置換基、等の反応性の置換基を有することが好ましい。

【0043】この方法による低分子液晶を配向させる手段としては、磁場又は電場が用いられるが、特に本発明のように液晶分子を斜めに配向させる手段としては、磁場が好ましい。すなわち、低分子液晶は磁化率異方性が負で反磁性を示すため、外部から磁場を加えると磁場方向に分子の光学軸が配向する。したがって、図5に模式的に示すように、高分子マトリクス11に低分子液晶12を混合して高分子マトリクス11中に低分子液晶12を分散させ、これを支持シート10上に塗布し、支持シート10表面の法線方向に対して角度をなして外部磁場13を加えることにより、低分子液晶12をその方向に配向させることができる。この場合、磁場強度は500 G以上であることが好ましいが、液晶の固有粘度の低いものは500 G以下の磁場でも配向し得る。なお、磁場ベクトル13は、支持シート10表面の法線方向から0°より大きく60°以下に傾いていることが好ましい。

【0044】次に、低分子液晶の配向を固定する方法であるが、これは、配向と同時に進行することが好ましい。具体的に配向を固定する方法としては、不飽和結合を有するモノマーと低分子液晶よりなる系に、光重合開始剤あるいは熱重合開始剤を添加して、低分子液晶の配向と同時に光あるいは熱により不飽和結合を有するモノマーを重合させ、低分子液晶の配向を固定する方法、反応性の置換基を有する低分子液晶と高分子マトリクスを熱、光又はpH変化により反応させて配向を固定化する方法、あるいは、反応性の置換基を有する低分子液晶同士を個々の液晶ドメインの中で架橋することにより配向を固定する方法があげられるが、これらの方法に止まるものではなく、様々な公知技術を使用することができ

【0045】この液晶の配向固定には、前述のように熱重合開始剤あるいは光重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤の例としては、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、スルフィン酸類等をあげることができる。これらの詳細については、高分子学会、高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」（1983年、共立出版）の6～18ページ等に記載されている。

【0046】光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類等をあげることができる。これらの詳細については、「紫外線硬化システム」（1989年、総合技術センター）の63～147ページ等に記載されている。

【0047】また、上記の高分子マトリクスとして使用されるポリマーも特に制限はなく、固有複屈折値は正でも負でもよいが、低分子液晶を含んだ状態での光の透過率が60%以上で、実質的に透明で無彩色であることが好ましく、このシートの透明性を保持するために、高分子マトリクスと低分子液晶が相溶しているか、あるいは高分子マトリクス中に低分子液晶が0.08 μm以下の大きさで分散されていることが好ましい。この低分子液晶の分散には、界面活性剤、高分子化合物、等を分散助剤として用いてもよい。

【0048】高分子マトリクスには、ゼラチン、アガロース、ペクチン、アラビアゴム、カラギナン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリメチルビニルエーテル、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース系重合体、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、また、二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重

合体、ブレンド物などが好適に利用される。

【0049】次に、このように高分子マトリックスと低分子液晶とからなる一軸性光学異方体RFの調製の方法を説明する。

【0050】少なくとも高分子化合物と低分子液晶を含む溶液、少なくとも高分子化合物と重合性化合物と低分子液晶を含む溶液、あるいは、少なくとも重合性化合物と低分子液晶を含む溶液等を用いて溶融押出法、溶液流延法、あるいは、カレンダー法等によりフィルムシートとすることができる。あるいは、ガラスやプラスチックフィルム等を支持体として、この支持体上に上記の溶液を塗布することによりフィルムシートとすることができる。一軸性光学異方体RFの機械的強度の面から塗布による方法が好ましい。この場合、使用する支持体は特に制限はないが、塗布液の溶剤に溶けないものが好ましい。

【0051】上記フィルム中で液晶分子が十分に動くことのできる温度で、フィルムシート表面に対する法線方向から0°より大きく60°以下に傾いた方向に磁場を加えながら高分子化合物と低分子液晶、あるいは、低分子液晶同士を架橋反応することにより液晶の配向を固定化し、目的の一軸性光学異方体が得られる。

【0052】本発明における負の一軸性光学異方体RFのさらに別の作製方法としては、液晶性高分子をホメオトロピック配向又は傾斜配向を行った基板の上に流延又は塗布し、電場又は磁場を印加して配向操作を行う方法がある。

【0053】この方法は、図6に模式的に示すように、支持シート10上にホメオトロピック配向又は傾斜配向処理14を行い、この上に透明で被膜形成能を有する高分子と負の固有複屈折値を有する液晶性高分子の溶液15を流延又は塗布し、溶液15中の液晶性高分子を支持シート10表面の法線に対して角度をなすように配向させる方法である。

【0054】透明で被膜形成能を有する高分子については、特に制限はないが、ゼラチン、アルギン酸、ペクチン、カラギナン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアリルスルホン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、セルロース系重合体、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、また、二元系、三元系各種共重合体、グラフト共重合体、ブレンド物などが好適に利用される。

【0055】ここで使用する液晶性高分子は、特に制限はないが、負の固有複屈折値を有するものが好ましい。これらの詳細については、「LIQUID CRYSTALS, 1989, VOL. 5, NO. 1, pp. 159-170」に記載されている。

【0056】また、配向の固定を考えると、低分子液晶

同士、あるいは、高分子マトリックスと低分子液晶との架橋のために、上記のような低分子液晶の末端に、不飽和結合を有する置換基、活性水素を有する置換基、等の反応性の置換基を有することが好ましい。

【0057】液晶性高分子は大きく分けると、メソゲン基の入り方から、主鎖型、側鎖型がある。また、サーモトロピックとライオトロピックにも分類できる。ここで用いる透明な液晶性高分子は、特に制限はないが、ネマチック液晶を形成することが好ましい。また、配向性の点で側鎖型が好ましく、配向固定の点でサーモトロピックが好ましい。側鎖型液晶性高分子で用いられる骨格は、ビニル型のポリマー、ポリシロキサン、ポリペプチド、ポリホスファゼン、ポリエチレンイミン、セルロース等が好ましい。

【0058】次に、ホメオトロピック配向又は傾斜配向処理14について述べる。ホメオトロピック配向処理には、一般に表面エネルギーの小さい、すなわち、撥水性の大きい材料が使用される。この種の材料としては、例えば、特開昭58-72923号、特開昭58-88723号、特開平2-3017号等に開示されているシラン化合物等が好適に用いられる。傾斜配向処理には、酸化シリコンや金等を斜め方向から真空蒸着する方法や、斜め蒸着後に上記のホメオトロピック配向処理をする方法、及び、特開昭62-270917号、特開平2-37323号等に開示されているホメオトロピック配向処理をした後にラビング法を組み合わせた方法等が好適に用いられる。

【0059】このような負の一軸性光学異方体の膜厚が10μm以上の場合、支持シートに施した配向処理の効果が不十分になるため、図5のように、磁場又は電場を基板に平行でも垂直でもない所定の方向からかけることが好ましい。

【0060】次に、液晶分子の配向を固定する方法について述べる。ここで用いる低分子または高分子の液晶を室温以上好ましくは100℃以上で形成させ、基板への配向処理や磁場又は電場によって配向させた後、すばやく室温まで冷却することによって配向が固定される。さらに、積極的に配向を固定する方法としては、不飽和結合を有するモノマーと低分子又は高分子の液晶よりなる系に、光重合開始剤あるいは熱重合開始剤を添加して、液晶の配向と同時に光あるいは熱により不飽和結合を有するモノマーを重合させ、液晶の配向を固定する方法、反応性の置換基を有する低分子液晶を高分子マトリックスと、熱、光又はpH変化により反応させ配向を固定化する方法、あるいは、反応性の置換基を有する低分子液晶同士を個々の液晶ドメインのなかで架橋することにより配向を固定する方法があげられるが、これらの方法に止まるものではなく、様々な公知技術を使用することができる。

【0061】この方法の液晶の配向固定には、前述のよ



うに、熱重合開始剤あるいは光重合開始剤を用いることができる。熱重合開始剤の例としては、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、スルフィン酸類等をあげることができる。これらの詳細については高分子学会、高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」(1983年、共立出版)の6~18ページ等に記載されている。

【0062】光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾイン類、チオキサントン類等をあげることができる。これらの詳細については、「紫外線硬化システム」(1989年、総合技術センター)の63~147ページ等に記載されている。

【0063】次に、このように液晶性高分子を含む一軸性光学異方体RFの調製の方法を説明する。少なくとも透明で被膜形成能のある高分子と低分子液晶を含む溶液、又は、少なくとも透明な液晶性高分子を含む溶液を用いて基板上への溶融押出法、溶液流延法等によりフィルムシートとすることができる。あるいは、ガラスやプラスチックフィルム等を支持体として、この支持体上に上記の溶液を塗布することによりフィルムシートとすることができる。光学異方体RFの機械強度と生産性の点から塗布による方法が好ましい。この場合、使用する支持体は特に制限はないが、塗布液の溶剤に溶けないものが好ましい。以下、実施例によって詳細に説明する。

【0064】

【実施例】以下、本発明の光学異方素子及びその製造方法をいくつか実施例に基づいて説明する。

【実施例1】

実施例1A

分子量15万のスチレン-アクリロニトリル共重合体のペレットを溶融し、内径100mmの孔径を有するノズルより押し出すと共に、30%の延伸を行い、外形87mmのスチレン-アクリロニトリル共重合体のロッド棒を得た。

【0065】このロッド棒の中心軸すなわち延伸軸に対して直交する面と20°の角度で交差する面で、このロッド棒をスライスし、厚さ約1.5mmの楕円形状の板状物を得た。

【0066】この板状物を米国ビューラー社製ラッピング機にて、50μmのSiCパウダー、30μmのSiCパウダー、10μmのSiCパウダー、3μmのダイ

ヤモンドパウダー、0.05μmのアルミナパウダーで順次研磨し、厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

【0067】実施例1B

実施例1Aにおいて、延伸軸に対して直交する面と10°の角度で交差する面でスライスしたことを除いては、実施例1Aと全く同一の方法によって厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

【0068】実施例1C

10 実施例1Aにおいて、延伸軸に対して直交する面と30°の角度で交差する面でスライスしたことを除いては、実施例1Aと全く同一の方法によって厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

【0069】実施例1D

実施例1Aにおいて、延伸軸に対して直交する面と40°の角度で交差する面でスライスしたことを除いては、実施例1Aと全く同一の方法によって厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

【0070】比較例1A

20 実施例1Aで得たロッド棒を中心軸すなわち延伸軸に対して直交する面でスライスし厚さ約1.5mmの円板を得た。この円板を実施例1Aと同様の方法で研磨し、厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

【0071】比較例1B

実施例1Aにおいて、延伸軸に対して直交する面と50°の角度で交差する面でスライスしたことを除いては、実施例1Aと全く同一の方法によって厚さ1.0mmの鏡面状のスチレン-アクリロニトリル板を得た。

30 【0072】〈光学軸と法線とのなす角度及び光軸に直交する方向の屈折率 $n_o$ 、光軸方向屈折率 $n_e$ の測定〉実施例1A~1D及び比較例1A~1Bによって得られた板状物について、光学軸及び $n_o$ 、 $n_e$ の測定を行った。

【0073】測定には、(株)島津製作所製エリプソメーターAEP-100を透過モードで使用した。実施例及び比較例で得られた板状物はAEP-100におけるλ/4板と検光子の間に置かれたゴニオメーターに装着し、該板状物を回転し、 $n_o = n_e$ となる方向をもって光学軸とした。得られた結果を表1に示す。

40 【0074】

表1

板状物	光学軸と法線のなす角度	$n_x - n_y$
実施例1A	20°	-0.0003
実施例1B	10°	-0.0003
実施例1C	30°	-0.0003
実施例1D	40°	-0.0003
比較例1A	0°	-0.0003
比較例1B	50°	-0.0003

また、光学軸からさらに板状物を回転したときのレターデーション（複屈折値と厚さの積）の変化から、計算によって $n_x$ と $n_y$ の差を求めた。その結果も表1に示す。

【0075】〈液晶表示素子の光学配置〉次に、図1において、光学異方素子RFを取り除き、TN液晶セルCEは、偏光板Aの側のラビング軸をX軸に対してX-Y面内で45°となるように、また、偏光板Bの側のラビング軸をX軸に対し135°となるように配置し、偏光板Aの偏光軸PAをX軸に対し45°、偏光板Bの偏光軸PBをX軸に対し135°に配置した。ここで使用した液晶セルCEのリターデーション値（すなわち、 $(n_x - n_y) \times \text{ギャップサイズ}$ ）は480nmで、ギャップサイズは5.0 $\mu\text{m}$ である。

【0076】液晶セルCEに30Hz矩形波で電圧を印加し、透過率と電圧の関係を大塚電子（株）製LCD-5000で測定した。その結果を図7に示す。ここで、電圧を印加しない状態での光透過率を100%とした。

【0077】〈視角特性の評価〉

実施例1E

図1に示すように光学異方素子RFを配置し、その他は上記と同様の光学配置とした。光学異方素子RFとして実施例1Aで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、0V/5Vのコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を大塚電子（株）製LCD-5000によって測定した。

【0078】実施例1F

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFとして実施例1Bで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、同様のコントラスト10基準の上下左右の視野角特

性を求めた。

【0079】実施例1G

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFとして実施例1Cで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、同様のコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を求めた。

【0080】実施例1H

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFとして実施例1Dで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、同様のコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を求めた。

【0081】比較例1C

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFがない状態で、0V/5Vのコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を求めた。

【0082】比較例1D

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFとしては比較例1Aで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、同様のコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を求めた。

【0083】比較例1E

実施例1Eと同様の光学系で、光学異方素子RFとして比較例1Bで得たスチレン-アクリロニトリル板を用い、同様のコントラスト10基準の上下左右の視野角特性を求めた。

【0084】実施例1Eから1H及び比較例1Cから1Eの実験によって得られたコントラスト10基準の上下左右視野角を表2に示す。

【0085】

表2

	上	下	左	右
実施例1E	56°	45°	55°	50°
実施例1F	47°	37°	34°	39°
実施例1G	44°	36°	40°	38°
実施例1H	35°	38°	35°	39°
比較例1C	29°	18°	33°	36°
比較例1D	20°	12°	23°	60°
比較例1E	20°	40°	36°	39°

## 〔実施例2〕

## 実施例2A

低分子液晶（〔化1〕のTE-3）を33wt%、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を47wt%、アセトキシベンゾフェノン（APB）を2wt%、そしてアクリル系重合性化合物を18wt%の割合で混合し、これらをメチレンクロライドに溶解し、液晶溶液（SE-1）を調製した。SE-1をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布した後、90℃の雰囲気下でシート表面に対する法線方向から15°傾いた方向に磁場を印加しながら、キセノンランプで光照射することにより光学異方素子（KH-1）を調製した。

## 〔0086〕実施例2B

低分子液晶（〔化1〕のTE-4）を33wt%、ポリビニルブチラール（PVB）を47wt%、そして側鎖にアリアル基を有するアクリル系重合体を20wt%の割合で混合し、これらをクロロフォルムに溶解し、液晶溶液（SE-2）を調製した。SE-2をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100℃の雰囲気下でシート表面に対する法線方向から38°傾いた方向に磁場を印加しながら、キセノンランプで光照射することにより光学異方素子（KH-2）を調製した。

## 〔0087〕実施例2C

低分子液晶（〔化3〕のTE-12）と実施例2Aで用いたアクリル系重合性化合物を3：2の割合で混合し、これにアセトキシベンゾフェノンを1wt%加えた後、これらをポリビニルアルコールの30%水溶液にホモジナイザーで分散し、液晶溶液（SE-3）を調製した。SE-3をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗

布した後、110℃の雰囲気下でシート表面に対する法線方向から28°傾いた方向に磁場を印加しながら、キセノンランプで光照射することにより光学異方素子（KH-3）を調製した。

## 〔0088〕比較例2A

実施例2Bと同一の低分子液晶を33wt%、ポリビニルブチラールを47wt%、そして側鎖にアリアル基を有するアクリル系重合体を20wt%の割合で混合し、これらをクロロフォルムに溶解し、液晶溶液（SE-2）を調製した。SE-2をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、100℃の雰囲気下でシート表面に対して垂直に磁場を印加しながら、キセノンランプで光照射することにより光学異方素子（KH-4）を調製した。

## 〔0089〕比較例2B

実施例2Aと同一の低分子液晶を33wt%、ポリメチルメタクリレート（PMMA）を47wt%、アセトキシベンゾフェノンを2wt%、そしてアクリル系重合性化合物を18wt%の割合で混合し、これらをメチレンクロライドに溶解し、液晶溶液（SE-1）を調製した。SE-1をポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布して、光学異方素子（KH-5）を調製した。

〔0090〕〈光学軸の測定〉実施例2A～2C及び比較例2A～2Bによって得られた光学異方素子について、実施例1と同様にして光学軸と法線とのなす角度及び $n_o$ 、 $n_e$ の測定を行った。得られた結果を表3に示す。

## 〔0091〕

表3

	光学異方素子	光学軸と法線のなす角度	$n_e - n_o$	光学異方素子の厚さ ( $\mu\text{m}$ )
実施例2A	KH-1	16°	-0.007	50
実施例2B	KH-2	36°	-0.004	37
実施例2C	KH-3	23°	-0.006	60
比較例2A	KH-4	0°	-0.006	55
比較例2B	KH-5	等方性のため 光学軸なし	0	65

〈視角特性の評価〉図1に示す光学異方素子RFとして実施例2A～2C及び比較例2A～2Bによって得られた光学異方素子を用いて、実施例1と同様な液晶表示素

子の光学配置で、0V/5Vのコントラスト10基準の上下左右の視角特性を求めた。その結果を表4に示す。  
[0092]

表4

	光学異方素子	上～下	左～右
実施例2A	KH-1	50°～43°	52°～45°
実施例2B	KH-2	45°～41°	42°～40°
実施例2C	KH-3	55°～47°	50°～46°
比較例2A	KH-4	20°～18°	34°～39°
比較例2B	KH-5	29°～17°	31°～30°
	無し	29°～18°	33°～36°

### 〔実施例3〕

#### 実施例3A

高分子液晶（〔化1〕のTE-2）をメチレンクロライドに溶解し、10w%の高分子液晶溶液（SE-4）を調製した。また、ガラス基板上にオクタデシルトリエトキシシラン3%イソプロパノール溶液を塗布し、100℃で30分焼成後エタノール洗浄し、再び100℃で30分焼成した後、植毛布でラビング処理した。配向処理した該ガラス基板上に高分子液晶溶液（SE-4）を塗布し、光学異方素子（KH-6）を調製した。

表5

	光学異方素子	光学軸と法線のなす角度	$n_e - n_o$	光学異方素子の厚さ ( $\mu\text{m}$ )
実施例3A	KH-6	21°	-0.005	72
比較例3A	KH-7	等方性のため 光学軸なし	0	30

〈視角特性の評価〉図1に示す光学異方素子RFとして実施例3A及び比較例3Aによって得られた光学異方素子を用いて、実施例1と同様な液晶表示素子の光学配置

#### [0093] 比較例3A

実施例3Aの高分子液晶溶液（SE-4）を配向処理をしないガラス基板上に同様に塗布し、光学異方素子（KH-7）を調製した。

[0094] 〈光学軸の測定〉実施例3A及び比較例3Aによって得られた光学異方素子について、実施例1と同様にして光学軸と法線とのなす角度及び $n_e$ 、 $n_o$ の測定を行った。得られた結果を表5に示す。

[0095]

で、0V/5Vのコントラスト10基準の上下左右の視角特性を求めた。その結果を表6に示す。

[0096]

表6

	光学異方素子	上～下	左～右
実施例3A	KH-6	52°～43°	42°～40°
比較例3A	KH-7	20°～37°	34°～39°
	無し	29°～18°	33°～36°

以上の結果から、本発明によれば、TN型液晶表示素子の視角特性が改善され、視認性に優れた高品位表示の液晶表示素子を提供することができることが分かる。

【0097】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明による光学異方素子をTN型液晶表示素子に用いると、その視角特性が改善され、視認性に優れた高品位表示の液晶表示素子を提供することができる。また、本発明による光学異方素子をTFTやMIM等の3端子、2端子素子を用いたアクティブマトリクス型液晶表示素子に適用しても、同様の優れた効果が得られることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光学異方素子を用いた液晶表示素子の構成の1例を説明するための図である

【図2】従来のTN型液晶表示素子の構成と表示面に垂直に光が入射する場合の光の透過状態を説明するための図である。

【図3】従来のTN型液晶表示素子の表示面に斜めに光が入射する場合の光の透過状態を説明するための図である。

【図4】負の一軸性光学異方素子の光学軸の向きと液晶セルの光学軸の向きの関係を説明するための図である。

【図5】液晶分子を磁場により配向させる方法を説明するための模式図である。

【図6】ホメオトロピック配向又は傾斜配向処理により液晶性高分子を配向させる方法を説明するための模式図である。

【図7】本発明の実施例に用いる液晶表示素子の透過光の印加電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

CE…液晶セル

A、B…偏光板

PA、PB…偏光軸

20 L0…自然光

L1、L2、L3…偏光光

LC…電圧印加時の液晶分子

PS…光の進路

RF…光学異方素子

10…支持シート

11…高分子マトリクス

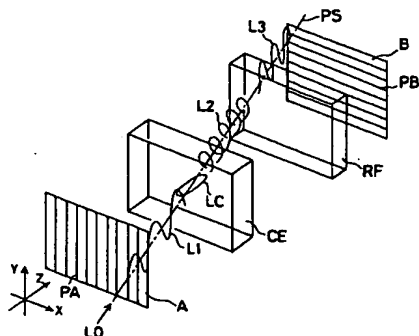
12…低分子液晶

13…外部磁場

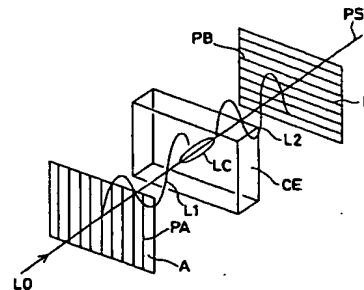
14…ホメオトロピック配向又は傾斜配向処理

30 15…液晶性高分子を混合した溶液

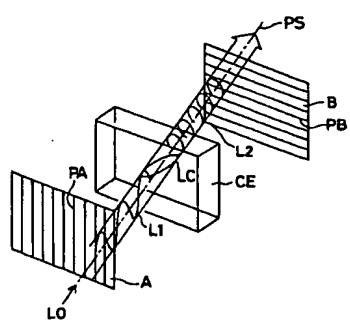
【図1】



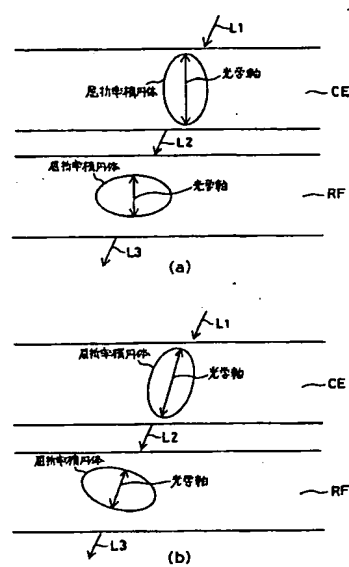
【図2】



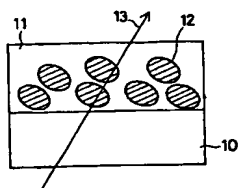
【図3】



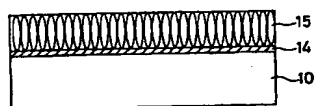
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

